項のエネルギー分裂△を生ずることになる。この方の計算を行つてみると，

$$\Delta(S-T) \sim k'S^2$$

となることがわかる。ここでk′はkと同じオーダーの比例定数である。したがつて，Sが0.1以下で小さい値であるならば，CT相互作用によるエネルギーの方が，共有結合性によるエネルギー分裂よりも，大きな値となることがわかる。

このことは，CT相互作用が，一重項状態のみに起りうることからして，これらのラジカル結晶の磁性が，主としてCT相互作用によつてきまつてくるという結果を生じる。実際に，Würster's 塩関係の帯磁率の測定を行うと，その磁性は，linear Ising model 又は dimer model により説明されるが，一重項－三重項のエネルギー差は，CT吸収帯のスペクトル強度から推定されるβの値を用いて，ほぼ定量的な説明を与えることが出きた。

非周期電子系の光学的性質

京大理　長谷川　洋
神田　邦彦

§1　序

固体の光学的性質を表わすのに，古典的なLorentz（絶縁体）とDrude（金属）のモデルがあり，この二つの組合せとして光学スペクトルの多様性が理解される場合が多い。これを模範として，この数年われわれがやつて来た不純物帯理論をその光学スペクトルにまで拡張する。

Lorentz のモデル

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e}{m} E\, e^{-i\omega t}$$

誘電率 $\varepsilon(\omega) = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega}$ $\left(\omega_p^2 = \dfrac{4\pi Ne^2}{m}\right)$

伝導度 $\equiv 1 - \dfrac{4\pi}{i\omega}\sigma(\omega)$

Drude のモデル $\omega_0 \to 0$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \qquad \sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m}\frac{1}{1 - i\omega\tau} \left(\tau = 1/\gamma\right)$$

$$= \mathrm{Re}\,\sigma(\omega) + i\,\mathrm{Im}\,\sigma(\omega)$$

Kramers－Kronig の関係式

$$\mathrm{Re}\,\sigma(\omega) = \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\omega'\,\mathrm{Im}\,\sigma(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega', \quad \mathrm{Im}\,\sigma(\omega) = \frac{-2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\omega\,\mathrm{Re}\,\sigma(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega'$$

high frequency behavior $\sigma(\omega) \xrightarrow{\omega\to\infty} i\dfrac{Ne^2}{m\omega}$ (1)

optical sum rule $\dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{Re}\,\sigma(\omega)\,d\omega = \dfrac{Ne^2}{m}$ (2)

一般式（ハミルトニアンHで記述される電子系に対し）

$$\sigma(E,\omega) = \frac{e^2}{i\omega}\left\{\frac{1}{m}\,\mathrm{tr}\,\mathrm{Im}\frac{1}{E-H} + \mathrm{tr}\,\mathrm{Im}\frac{1}{E-H}\left(\begin{matrix} v\dfrac{1}{E-H+\omega}v \\ +v\dfrac{1}{E-H-\omega}v\end{matrix}\right)\right\}$$

$$(v = (\mathrm{velocity}) = i[H, x])$$

high frequency behavior

$$\mathrm{tr}\,\mathrm{Im}\frac{1}{E-H}\left(\begin{matrix} v\dfrac{1}{E-H+\omega}v \\ +v\dfrac{1}{E-H-\omega}v\end{matrix}\right) \xrightarrow{\omega\to\infty} 0 \qquad (1')$$

optical sum rule

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} -\mathrm{Im}\left(\frac{1}{E-H}\right)\, dE = 1$$

$$\mathrm{tr}\ \mathrm{Im}\frac{1}{E-H}\left(\begin{array}{c} v_\alpha \frac{1}{E-H} v_\beta \\ + v_\beta \frac{1}{E-H} v_\alpha \end{array}\right) = -\frac{1}{m}\ \mathrm{tr}\ \mathrm{Im}\frac{1}{E-H} \qquad (2')$$

(f－sum rule)

ハミルトニアンHが一電子に対するものであれば Fermi 分布 f(E) により

$$\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)\ \sigma(E,\omega)\, dE\ .$$

§2 非週期電子系のモデル形式

最近半導体の不純物帯をしらべるのに使われている Klauder－Yonezawa 形式(1－3)は，非週期系を記述するものとして，或る種の合理性を備えていることがわかつて来た。その概略を記す。系の resolvent を $(E-H)^{-1}$ とするとき，これに平均操作を施したものを求めたい。

K－Y の方法によれば，その結果はいわゆるランダム・グリーン関数

$$G_k(E) = \frac{1}{E-E_k-S(k,E)} \qquad (3)$$

$$S(k,E) = \{\text{self-energy part}\}$$

$$= N_i \left\{V(1-G_k(E)\cdot V)^{-1}\right\}_{k,k} \qquad (4)$$

と書かれるものである。ここに N_i は単位体積中に含まれる不純物中心の数，またVはその中心が作り出すポテンシャルである。従つて，(4) 式は一電子に対するエネルギーをその運動エネルギー E_k と，それからのすれ (self-energy) との和として与えるとき，後者として各中心によつて生ずる散乱の t－行列の総和をとるべきことを示すものである。更にその場合，一回の散乱から次の散乱までの“free propagation”は実は N_i 個の不純物中心が作り出すポテンシャルによつて影響を受けた系の平均的エネルギー・スペク

トルに従うものであり，それは（3）と（4）とを同時聯立的に求めることによつて得られるものである。

以上のプログラムは，self－energy part $S(k,E)$ が k（波数ベクトル）によらず，総和 $\sum_k G_k(E) \equiv Z$ のみを通してEの関数である場合（$S(k,E) = S\{Z(E)\}$）に極めて一般的に解かれ，その解には著しい特性が備つていることが認められる。すなわち，

$$Z_0(E) \equiv \sum_k \frac{1}{E-E_k} \tag{5}$$

と定義すれば

$$Z = \sum_k \frac{1}{E-S(Z)-E_k} = Z_0\{E-S(Z)\} \tag{6}$$

$$\rightarrow \quad E = Z_0^{-1}(Z) + S(Z) \tag{7}$$

これをZに関して解くことにより，前述の要請を満たす解が求められる。またグリーン関数 $G_k(E)$ も，この $Z(E)$ を用いることにより，

$$G_k(E) = \frac{1}{Z_0^{-1}\{Z(E)\}-E_k} \tag{8}$$

と表わすことが出来る。これから得られる結果を以下に列挙しよう。

(1) （7）式はエネルギー変数Eを他の独立変数Zに変換する変換式と見ることが出来る。E→Zを複素E－平面から複素Z－平面への写像とすれば，time reversal より $Z(E^*) = Z^*(E)$ 。特に $Z(E+i0) = Z^*(E-i0) = \mathrm{Re}\,Z(E) + i\,\mathrm{Im}\,Z(E)$。（6）式より $\mathrm{Im}\,Z(E)$ は系の“平均的”スペクトル密度を表わしている。これが0にならない点はZ－平面上 Re Z軸に関し対称な閉曲線を画く。閉曲線は単一の場合もあり，複数の場合もあるが，一般にこれらの総てによつて囲まれる領域Dにおいて，Zの関数としてのE（（7）式）は正則である。

(2) （7）式の物理的意味は，次のように波数kとの関係としてとらえるならば一層明らかとなろう。すなわちグリーン関数（8）の分母の零点は，ポテンシャルの摂動を受けた系の定常状態に対応するものと見られるが，それは

$$Z = Z_0(E_k) \tag{9}$$

と書かれ，これと（7）式とを組合わせて

$$E = E_k + S\{Z_0(E_k)\} \tag{10}$$

この式は，一つの real E に対し，許される波動 k と E との対応関係を示す系の分散関係式と見ることが出来る。そのような k は一般に complex で，Z とは（9）式によつて関係付けられている。系が一次元的であるが，或いは次元が ＞1 であつても E_k が等方的，又，散乱も等方的であれば，Z の替りに k を変数とえらぶことが出来，その real，imaginary parts には，各々次のような物理的意味が与えられる。

（real E に対し）→ k $\begin{cases} \mathrm{Re}\,k & \mathrm{Im}\,Z \text{ --- 状態密度} \\ \mathrm{Im}\,k & \mathrm{Re}\,Z \text{ --- 散乱振巾の減衰定数} \end{cases}$

Z－平面と同様，k－平面でも，すべての real E に対する許された状態（Re k ≠ 0）に相当する点は閉曲線を画き，それらは一定の領域 D_k を囲む。D_k は k－平面上の上半面（Im k ≧ 0）にあり，散乱理論のいわゆる “physical domain” に相当する。

(3)　E → ∞ のとき系のスペクトルは，当然のことながら，自由電子のスペクトルに漸近する。すなわち，

$$\frac{\mathrm{Im}\,k}{\mathrm{Re}\,k} \xrightarrow{E\to\infty} 0 \tag{11}$$

また，

$$G_k(E)\,dE = \frac{dZ_0^{-1}(Z)}{Z_0^{-1}(Z) - E_k} + \frac{\frac{dS}{dZ}}{Z_0^{-1}(Z) - E_k}\,dZ$$

Z－平面上 physical domain の境界である閉曲線全部を C とするとき，C に沿つて上式を積分すれば，第 2 項は寄与せず，第 1 項は

$$\int_C \frac{dZ_0^{-1}(Z)}{Z_0^{-1}(Z) - E_k} = 2\pi i \tag{12}$$

となる。このことから，グリーン関数の規格化

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} - \mathrm{Im}\, G_k(E)\, dE = 1 \tag{12'}$$

が証明される。さらに $E(k) = \dfrac{k^2}{2m}$ の場合

$$\mathrm{tr}\,(\mathrm{Im}\, G_k(E)\, k_\alpha\, \mathrm{Im}\, G_k(E)\, k_\beta) = -\frac{2}{m}\,\mathrm{tr}\,\mathrm{Im}\, G_k(E)\,\delta_{\alpha\beta} \tag{12''}$$

の成立が確かめられ，以上（11），（12′）および（12″）から光学的性質の基本的な関係式（1′），（2′）の成立が示されるのである。

§3　計　算　例

実例として，文献（3）で用いられている引力性3次元δ－ポテンシャルの場合が適当である。その強さと不純物濃度との適当な値に対して不純物帯が，通常の伝導帯の底に形成する。この系の光学スペクトルを上述の方法で算出した結果は，§1の Drude－Lorentz のモデルをきわめてよく反映したものであることがわかつた。

文　　献

1）　H.Hasegawa and M.Nakamura : J.Phys. Soc. Japan 26 (1969) 1362

2）　M.Saitoh et al : J.Phys. Soc. Japan 27 (1969) 26

3）　神田，長谷川，斯波：　物性　Vol.10，No.12.